

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09115523
PUBLICATION DATE : 02-05-97

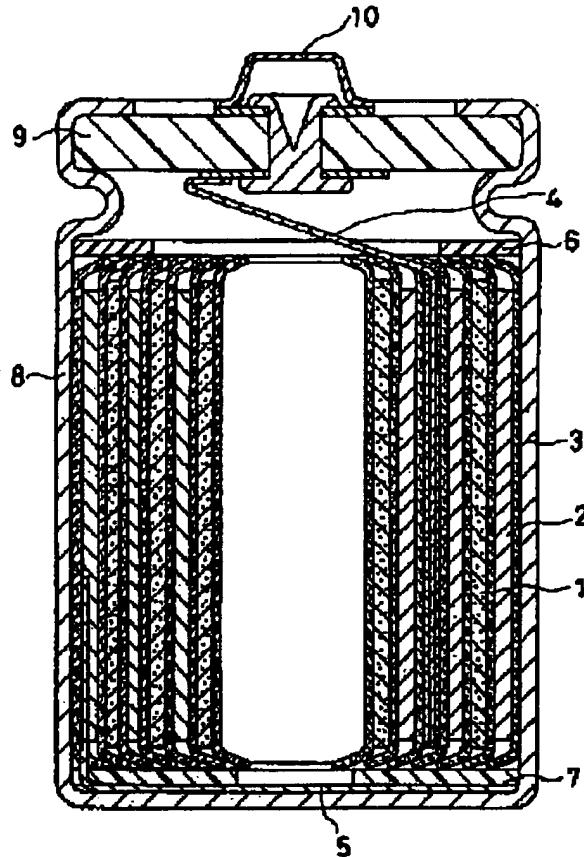
APPLICATION DATE : 13-10-95
APPLICATION NUMBER : 07265979

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : TOYOGUCHI YOSHINORI;

INT.CL. : H01M 4/64 H01M 4/66 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTIC
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolytic secondary battery on which an occupying rate of current collectors is reduced and which has high energy density by manufacturing the current collecting bodies on which rolling rupture is not caused and which has a high yield by forming a positive electrode current collector and a negative electrode current collector by using specific metal and specific metallic alloy whose tensile strengths have respectively a specific value.

SOLUTION: A nonaqueous electrolytic secondary battery is provided with a chargeable-dischargeable positive electrode, nonaqueous electrolyte and a chargeable-dischargeable negative electrode. A positive electrode current collector of this positive electrode is formed of Al alloy whose tensile strength is not less than 100N/mm². On the other hand, a negative electrode current collector is formed of Cu or Cu alloy whose tensile strength is not less than 250N/mm² or Ni alloy whose tensile strength is not less than 350N/mm². Then, since tensile strength is large, at manufacturing time, the current collectors can be manufactured with a high yield without causing rolling rupture, and when these current collectors are used, since tensile strength is large, the nonaqueous electrolyte secondary battery on which an occupying rate of the current collectors is reduced and which has high energy density can be formed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-115523

(43)公開日 平成9年(1997)5月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	4/64		H 01 M	4/64
	4/66			A
	10/40		4/66	A
			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願平7-265979	(71)出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日 平成7年(1995)10月13日	(72)発明者 伊藤 修二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
	(72)発明者 村田 年秀 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
	(72)発明者 長谷川 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
	(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 電極の集電体材料を改良して、電極作製時の圧延過程で破断することなく、かつ容積占有率を低減し、高エネルギー密度の非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極集電体に引張り強さが100N/m²以上のAl合金を用いる。負極集電体には、引張り強さが250N/mm²以上のCuあるいはCu合金、または引張り強さが350N/mm²以上のNi合金を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】充放電可能な正極、非水電解質、および充放電可能な負極を具備し、前記正極の集電体が 100 N/mm^2 以上の引張り強さを有するAl合金であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】充放電可能な正極、非水電解質、および充放電可能な負極を具備し、前記負極の集電体が 250 N/mm^2 以上の引張り強さを有するCuまたはCu合金であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】充放電可能な正極、非水電解質、および充放電可能な負極を具備し、前記負極の集電体が 350 N/mm^2 以上の引張り強さを有するNi合金であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池、特にその電極の集電体の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルカリ金属を負極とする非水電解質二次電池は、起電力が高く、従来のニッケルカドムミウム蓄電池や鉛蓄電池に較べ高エネルギー密度になると期待され、盛んに研究がなされている。中でもリチウム二次電池が最も注目をあつめ、多くの検討がなされてきた。これまでリチウム二次電池の正極活物質には、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂、V₂O₅、Cr₂O₃、MnO₂、TiS₂、MoS₂などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が知られている。これらは層状もしくはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。一方、負極活物質としては、金属LiあるいはLiと合金化可能なAlなどがこれまで多く検討してきた。

【0003】しかしながら、理論的には最も高容量化が可能な金属Li（理論容量 3860 mAh/g ）を負極に用いると、充電時にデンドライトが発生し、短絡を起こし易く、信頼性の低い電池となるので、未だ実用化には至っていない。また、Li-Al合金も金属Liについて高容量化が可能であるが、理論値に近い容量で充放電を繰り返すと、微粉化が激しくサイクル性に問題があった。この問題を解決するために、理論的には金属Li、Li-Al合金に比べて容量は小さいがサイクル性に優れ、デンドライトが発生しにくい、Liを層間に可逆的に出し入れすることが可能な炭素材料（理論容量 372 mAh/g ）を負極に用いたリチウム二次電池が現在実用化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】炭素材料を負極に用いた場合、金属Liに比べて理論的な容量が小さいために、リチウム二次電池で期待されるような高エネルギー密度化には至っていない。また、現在実用化されている主なりチウム二次電池は、図1に示すように極板群がス

パイアル構造を有する円筒タイプである。一般的に電池は、大きく分けて正極合剤、負極合剤、それらの集電体、および正極と負極を分離するセパレータから構成されている。そして、限られた電池容積内で電池のエネルギー密度向上に寄与しない正、負極集電体の占有率は大きい。従来電池構成時、特に接着剤を含む電極合剤をシート状の集電体に塗着し、これを圧延して電極を作製する際、その圧延時の作業性を考慮すると、少なくとも $20\sim30\mu\text{m}$ の厚みを有する電極集電体を用いなければならなかつた。これは、集電体の機械的強度が弱く、圧延時にエッジ部分が破断してしまい、歩留まりが低下するためである。

【0005】本発明は、上記のような問題を解消し、圧延時の破断がなく、歩留まりの高い電極を与える集電体を提供することを目的とする。本発明は、電極集電体の占有率を少なくしてエネルギー密度の高い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、充放電可能な正極、非水電解質、および充放電可能な負極を具備する非水電解質二次電池において、正極および/または負極の集電体に特定の引張り強さを有する金属を用いるものである。すなわち、正極集電体に引張り強さが 100 N/mm^2 以上のAl合金を用いる。また、負極集電体に引張り強さが 250 N/mm^2 以上のCuあるいはCu合金、あるいは引張り強さが 350 N/mm^2 以上のNi合金を用いることを特徴とする。

【0007】本発明者らは、非水電解質二次電池の正極および負極集電体として各種の金属材料について詳細な検討を行った結果、正極集電体に前記のAl合金、負極集電体に前記のCu、Cu合金、あるいはNi合金を用いることで、電極作製過程における圧延時にエッジ部分の破断による歩留まり低下を抑制しつつ、従来に比べて集電体厚みをより薄くできることを見いだした。本発明のよって、電池容積内の正極集電体および負極集電体の占有率を従来よりも低下することが可能となり、正極活物質および負極活物質の充填量をより多くすることができます、同じ電池容積で高エネルギー密度が可能となる。

【0008】正極集電体のAl合金の引張り強さとしては、 100 N/mm^2 以上が好ましく、 200 N/mm^2 以上がさらに好ましく、 300 N/mm^2 以上が特に好ましい。このような引張り強さを有するAl合金としては、Si、Fe、Cu、Mn、Zn、およびTiの少なくとも1種の元素を総重量で0.7~5wt%含むAl合金が用いられる。負極集電体のCuあるいはCu合金の引張り強さとしては、 250 N/mm^2 以上が好ましく、 350 N/mm^2 以上がさらに好ましく、 450 N/mm^2 以上が特に好ましい。このような引張り強さを有するCuあるいはCu合金としては、冷間加工処理を施した電解銅あるいはTiを1~2%含有するCu合金

が用いられる。また、負極集電体のNi合金の引張り強さとしては、350N/mm²以上が好ましく、450N/mm²以上がさらに好ましく、550N/mm²以上が特に好ましい。このような引張り強さを有するNi合金としては、冷間加工または熱間加工処理を施したCo含量0.05wt%のNi合金が用いられる。

【0009】なお、負極集電体が正極集電体に比べてより大きな引張り強さを必要とするのは、サイクル特性などを考慮した場合に、負極集電体と負極活物質との間により強固な密着性を保持する必要があるためである。これは通常負極材料に用いる炭素材料の充放電に伴う体積変化が、例えば正極活物質に用いるLiCoO₂などの複合酸化物に比べて大きいことによる。さらには、正極集電体のAl合金に比べて負極集電体のCu合金あるいはNi合金は硬く、このような理由から活物質と集電体との密着性を上げるためにより強固な圧延工程が必要となるためである。なお、CuあるいはCu合金製集電体に対して、Ni合金製集電体の引張り強さが大きいのは、Niの方が銅に比べてより硬いためである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例により説明する。

【実施例1】本実施例では正極集電体について説明する。集電体には、厚みが10μmと15μmの各種引張

り強さを有する表1に示すAl箔またはAl合金箔を用いた。なお、Al箔は、純度99.9%で、引張り強さ50N/mm²のものである。また、Al合金箔には、Si、Fe、Cu、Mn、Zn、およびTiを各1wt%以下、総重量で0.7~5wt%含むAl合金（引張り強さ100~350N/mm²）を用いた。正極板は、次のようにして作製した。充電、放電に対して可逆性を有する正極活物質LiMn₂O₄ 100gに、導電剤の炭素粉末10gおよび結着剤のポリフッ化ビニリデン5gを加え、これにジメチルホルムアミド加えてペースト状にし、表1に示す各種アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔上に塗布し、乾燥した。こうして得た正極板の厚みは275μmであった。同じ引張り強さを有する集電体を用いた正極板を5cm角に裁断し、圧延ローラにそれぞれ5回から7回ずつ通して、圧延後の正極板厚みが170μmになるように圧延した。そして、圧延後の電極における集電体のエッジ部分の破断の有無をチェックした。なお、試料数はそれぞれ100個とした。集電体のエッジ部分に破断を生じていないものを良品とし、それぞれの歩留まりを表1に示す。歩留まりは、良品の数を試料数100で除した値である。

【0011】

【表1】

引張り強さ (N/mm ²)	圧延後の歩留まり	
	集電体厚み10μm	集電体厚み15μm
50	0.25	0.53
100	0.70	0.83
150	0.81	0.88
200	0.85	0.94
250	0.96	0.98
300	0.99	1.00
350	0.99	1.00

【0012】表1に示すように、引張り強さの大きいもののほど、圧延後のエッジ部分の破断が減少し、歩留まりが向上していることがわかる。引張り強さが100N/mm²以上の集電板を用いると、歩留まりは70%に達する。引張り強さが100N/mm²より小さな集電板を用いて歩留まりを向上するためには、厚さ15μm以上の集電板を用いるか、圧延後の正極厚みを170μmより大きくする必要がある。そうすると正極活物質充填量が低下し、電池容量の減少をもたらす。以上の結果から、正極集電体には引張り強さが100N/mm²以上のAl合金を用いることが好ましい。

【0013】【実施例2】本実施例では、実施例1で作製した正極板を用いて電池を構成してその特性を評価した。正極板は、実施例1で示した300N/mm²の引張り強さを有する正極集電体厚みが10μmと15μmのものを用いた。負極板は、充電、放電に対して可逆性を有する負極活物質人造黒鉛100gに対して、結着剤のポリフッ化ビニリデン5gを加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、集電体厚みが20μmのCu箔上に塗布し乾燥した後、圧延して作製した。本実施例で使用した電池の縦断面図を図1に示す。正極板1と負極板2および両極板間に介在させた板より幅の広

い帶状の多孔性ポリプロピレン製セパレータ3を渦巻状に捲回して電極群を構成し、その上下にそれぞれポリプロピレン製の絶縁板6、7を配して電槽8に挿入し、電槽8の上部に段部を形成させた後、非水電解液を注入し、正極端子10を設けた合成樹脂封口板9で密閉して電池とした。非水電解液は、1モル／lの六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を溶解した体積比で1:1のエチレンカーボネートと炭酸ジエチルの混合溶液を用いた。また、正極板および負極板には、それぞれ集電体と同材質のリード4、5がスポット溶接により接続されている。

【0014】また、比較例として、従来使用されていた正極集電体厚みが25μmのものを用いて同様な電池を作製した。なお、これら電池は、負極の電気容量が正極のそれより大きく、電池の容量は正極の容量で決まる。これらの電池を0.5mA/cm²の定電流で4.3Vまで充電し、3.0Vまで放電する充放電を繰り返した。表2に、10サイクル目の放電容量と100サイクル目の容量維持率を示す。放電容量は、比較例として示した正極集電体厚みが25μmの電池の放電容量を100として示す。また、放電容量維持率は下記の式で算出した。

$$\text{容量維持率(%)} = 100 \times (100\text{サイクル目放電容量}) / (10\text{サイクル目放電容量})$$

【0015】

【表2】

集電体厚み (μm)	10サイクル目 電池容量	100サイクル目 容量維持率(%)
25	100	96
15	106	97
10	110	96

【0016】表2に示すように、正極集電体の厚みが薄いものほど放電容量が大きいことがわかる。これは集電体厚みをより薄くすることで、正極活性物質充填量が増加したためである。また、いずれの電池も100サイクル目の容量維持率は96%以上で、優れたサイクル特性を示した。

【0017】【実施例3】本実施例では負極集電体について説明する。集電体には、厚みが10μmと12μmの各種引張り強さを有する表3に示すCuまたはCu合金箔を用いた。なお、Cu箔には、冷間加工率の異なる電解銅(引張り強さ200~350N/mm²)を、またCu合金箔には、Tiを1~2wt%含有するCu合金(引張り強さ400~500N/mm²)をそれぞれ用いた。負極板は、充電、放電に対して可逆性を有する負極活性物質人造黒鉛100gに対して、接着剤のポリフルビニリデン5gを加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、各種Cu箔上に塗布し、乾燥して作製した。こうして得た負極板の厚みは200μmであった。同じ引張り強さを有する集電体を用いた負極板を5cm角に裁断し、圧延ローラにそれぞれ9回から10回ずつ通して、圧延後の負極厚みが150μmになるよう圧延した。そして、圧延後の電極における集電体のエッジ部分の破断の有無をチェックした。実施例1と同様にして求めた歩留まりを表3に示す。

【0018】

【表3】

引張り強さ (N/mm ²)	圧延後の歩留まり	
	集電体厚み10μm	集電体厚み12μm
200	0.38	0.57
250	0.74	0.82
300	0.82	0.94
350	0.91	0.97
400	0.96	1.00
450	0.98	1.00
500	0.99	1.00

【0019】表3に示すように、引張り強さが大きいも

のほど、圧延後のエッジ部分の破断が減少し、歩留まり

が向上していることがわかる。引張り強さが 250 N/mm^2 以上の集電板を用いると、歩留まりは74%に達している。引張り強さが 250 N/mm^2 より小さな集電板を用いて歩留まりを向上するためには、厚さ $12\mu\text{m}$ 以上の集電板を用いるか、圧延後の負極板の厚みを $150\mu\text{m}$ 以上にする必要があり、負極活物質充填量が低下してしまい電池容量の減少をもたらす。以上の結果から、負極集電体にはCuを含む引張り強さが 250 N/mm^2 以上の金属を用いることが好ましい。

【0020】[実施例4] 本実施例では、実施例3で作製した負極板を用いて電池を構成してその特性を評価した。負極板は、実施例3で示した 350 N/mm^2 の引張り強さを有する負極集電体厚みが $10\mu\text{m}$ と $12\mu\text{m}$ のものを用いた。正極板は、正極活物質 LiMn_2O_4 100gに対して、導電剤の炭素粉末10gと結着剤のポリフッ化ビニリデン5gを加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、集電体厚みが $25\mu\text{m}$ のA1箔上に塗布し乾燥した後、圧延して作製した。電池の作製条件は、実施例2と同様である。また、比較例として、従来使用されていた負極集電体の厚みが $20\mu\text{m}$ のものを用いて同様の電池を作製した。なお、これら電池は、正極の電気容量が負極のそれより大きく、電池の容量は負極の容量で決まる。これらの電池を 0.5 mA/cm^2 の定電流で4.3Vまで充電し、3.0Vまで放電する充放電を行った。表4に、10サイクル目の放電容量と100サイクル目の容量維持率を示す。放電容量は、比較例として示した負極集電体厚みが $20\mu\text{m}$ の電池の放電容量を100として示す。

【0021】**【表4】**

集電体厚み (μm)	10サイクル目 電池容量	100サイクル目 容量維持率(%)
20	100	98
12	106	98
10	107	97

【0022】 表4に示すように、負極集電体の厚みが薄いものほど放電容量が大きいことがわかる。これは集電体厚みを薄くすることで負極活物質充填量が増加したためである。また、いずれの電池も100サイクル目の容量維持率は96%以上で、優れたサイクル特性を示した。

【0023】[実施例5] 本実施例では負極集電体について説明する。表5に、厚みが $10\mu\text{m}$ と $12\mu\text{m}$ の各種引張り強さを有するNi合金箔を示す。なお、Ni合金箔には、Coを0.05wt%含有するNi合金を熱間圧延処理したもの(引張り強さ $300\sim400\text{ N/mm}^2$)または冷間圧延処理したもの(引張り強さ $400\sim600\text{ N/mm}^2$)を用いた。負極板は、充電、放電に対して可逆性を有する負極活物質人造黒鉛100gに対して、結着剤のポリフッ化ビニリデン5gを加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、各種Ni合金箔上に塗布し、乾燥して作製した。こうして得た負極板の厚みは $220\mu\text{m}$ であった。同じ引張り強さを有する集電体を用いた負極板を 5 cm 角に裁断し、圧延ローラにそれぞれ10回から12回ずつ通して、圧延後の負極厚み $170\mu\text{m}$ になるように圧延した。そして、圧延後の電極における集電体のエッジ部分の破断の有無をチェックした。実施例1と同様にして求めた歩留まりを表4に示す。

【0024】**【表5】**

引張り強さ (N/mm ²)	圧延後の歩留まり	
	集電体厚み10μm	集電体厚み12μm
300	0.42	0.60
350	0.77	0.84
400	0.85	0.96
450	0.93	0.98
500	0.96	1.00
550	0.99	1.00
600	0.99	1.00

【0025】表5に示すように、引張り強さが大きいものほど、圧延後のエッジ部分の破断が減少し、歩留まりが向上していることがわかる。引張り強さが350N/mm²以上の集電板を用いると、歩留まりは77%に達する。引張り強さが350N/mm²より小さな集電板を用いて歩留まりを向上するためには、厚さ12μm以上の集電板を用いるか、圧延後の負極板厚みを170μm以上にする必要があり、負極活物質充填量が低下してしまい電池容量の減少をもたらす。以上の結果から、負極集電体にはNiを含む引張り強さが350N/mm²以上の金属を用いることが好ましい。

【0026】[実施例6] 本実施例では、実施例5で作製した負極板を用いて電池を構成してその特性を評価した。負極板は、実施例5で示した450N/mm²の引張り強さを有する負極集電体厚みが10μmと12μmのものを用いた。正極板は、正極活物質LiMn₂O₄100gに対して、導電剤の炭素粉末10gと、結着剤のポリフッ化ビニリデン5gを加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、集電体厚みが25μmのA1箔上に塗布し、乾燥した後、圧延して作製した。電池の作製条件は、実施例2と同様である。また、比較例として、従来使用されていた負極集電体の厚みが20μmのものを用いて同様の電池を作製した。なお、これら電池は、正極の電気容量が負極のそれより大きく、電池の容量は負極の容量で決まる。これらの電池を0.5mA/cm²の定電流で4.3Vまで充電し、3.0Vまで放電する充放電を繰り返した。表6に、10サイクル目の放電容量と100サイクル目の容量維持率を示す。なお、放電容量は、比較例として示した負極集電体厚みが20μmの電池の放電容量を100として示す。

【0027】

【表6】

集電体厚み (μm)	10サイクル目 電池容量	100サイクル目 容量維持率(%)
20	100	96
12	105	96
10	106	96

【0028】表6に示すように、負極集電体の厚みが薄いほど放電容量が大きいことがわかる。これは集電体厚みをより薄くすることで負極活物質充填量が増加したためである。また、いずれの電池も100サイクル目の容量維持率は96%以上で、優れたサイクル特性を示した。なお、上記の実施例では、円筒形電池で説明したが、圧延工程を有する電極板を用いる角型電池でも同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、高エネルギー密度な非水電解質二次電池を提供することが可能となる。

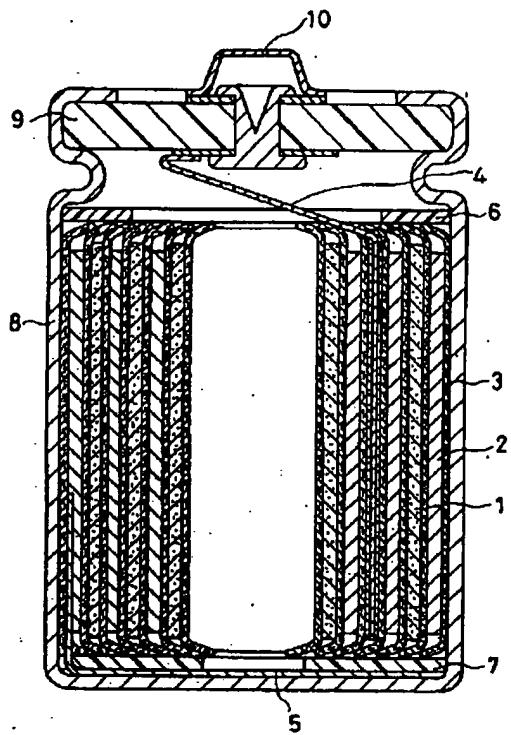
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた二次電池の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極リード
- 5 負極リード
- 6、7 絶縁板
- 8 電槽
- 9 封口板
- 10 正極端子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 美藤 靖彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内